Ueber die Einwirkung

von

Thionylchlorid

auf

einige Amidoverbindungen der aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Karl Hollborn

aus Nette.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinem lieben Vater

in

Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0063

Das im Jahre 1849 von Persoz[1] zuerst dargestellte und von Schiff[2] näher untersuchte Thionylchlorid, zu dessen Bereitung A. Michaelis[3] im Jahre 1873 eine bessere Methode ausfindig machte, hat zu den verschiedensten Versuchen Veranlassung gegeben.

Im Jahre 1889 führte A. Michaelis[4] den Thionylrest in die Amingruppe des Phenylhydrazins ein, und erhielt so eine Verbindung von der Formel:

$$C_6H_5NH.N:SO.$$

Diese Reaction, welche später von Michaelis und Ruhl auf eine ganze Reihe von Hydrazinen ausgedehnt wurde, hat allgemeine Gültigkeit für alle Hydrazine.

An diese Untersuchungen schloss sich besonders das Studium der Einwirkung von Thionylchlorid auf Amine.

Im Jahre 1890 veröffentlichten Michaelis und Herz[5] Abhandlungen, in denen sie die Producte beschrieben, welche sie bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilin, dessen Homologe, und auf Benzidin erhalten hatten. Sie stellten fest, dass das Thionylchlorid ganz allgemein auf aromatische Amine einwirkt, und dass die Reaction glatt nach folgender Gleichung verläuft:

$$R-NH_2+Cl_2SO=2HCl+R-NSO.$$

---

[1] Comptes rend. de l'Acad. des Sciences 28. 86.

[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 111.

[3] Annal. d. Chem. u. Pharm. 170. 1.

[4] Ber. d. D. chem. Ges. 22. 2228.

[5] Ber. d. D. chem. Ges. 23. 3480.

Die Thionylamine sind zum Theil verhältnissmässig beständige Verbindungen, die jedoch mehr oder weniger leicht durch Wasser oder verdünnte Säuren zersetzt werden.

Die Zerlegung mit Wasser erfolgt, indem schweflige Säure und die freie Base resp. das schwefligsaure Salz derselben entstehen. Bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren vereinigen sich letztere natürlich mit dem Amin zum Salz, während schweflige Säure frei wird. Alkalien zerlegen die Thionylamine schnell und vollständig unter Bildung von freiem Amin und schwefligsaurem Alkali. Diese Umsetzungen beweisen zur Genüge, dass der Thionylrest als solcher in das Molekül des Amins, und zwar an Stickstoff gebunden, als Ersatz für die zwei Wasserstoffatome des Amids eingetreten ist. Michaelis und Godchaux[1] untersuchten die Einwirkung von Thionylchlorid auf secundäre und tertiäre aromatische Amine. Im ersteren Falle erhielten sie erst auf Zusatz von Aluminiumchlorid eine Thionylverbindung, so aus Monomethylanilin ein Monomethylthionylanilin:

$$SO<\begin{matrix}C_6H_4.NH.CH_3\\C_6H_4NH.CH_3.\end{matrix}$$

Dagegen bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf ein tertiäres aromatisches Amin, z. B. auf Dimethylanilin, bildete sich Thiodimethylanilin und Dimethylanilinsulfosäurechlorid, nach dem Vorgange:

$$3\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,SOCl_2 =$$
$$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + SO_2<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\Cl.\end{matrix}$$

Das Thionylchlorid verhält sich also hier so, als ob es sich in SCl_2 und SO_2Cl_2 spaltete. Michaelis und Godchaux beobachteten auch ein eigenthümliches Verhalten von Thionylchlorid dem Quecksilberdimethylanilin, $Hg[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, gegenüber, indem sie ein aromatisches Sulfin, das Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid,

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 23. 553.

$[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SCl$, erhielten, so dass also hier nicht allein Chlor, sondern auch der Sauerstoff durch den Rest des Dimethylanilins ersetzt wird.

Es dürfte das ein Beweis dafür sein, dass der Schwefel in dem Thionylchlorid vierwerthig und nicht zweiwerthig ist, dass also den Thionylaminen die Constitution

$$R.N=\overset{IV}{S}O$$

und nicht

$$R.N<\begin{matrix}S\\|\\O\end{matrix}$$

zukommt.

Die primären Thionylamine der aliphatischen Reihe wurden von Storbeck[1] erhalten. Dabei wurde constatirt, dass Thionylchlorid auf das salzsaure Salz dieser Amine nicht einwirkt, während die Amine der aromatischen Reihe auch als salzsaure Salze mit Thionylchlorid beim Erwärmen sich äusserst leicht umsetzen.

Die aliphatischen Thionylamine entstehen auch leicht durch Wechselwirkung eines aliphatischen Amins mit Thionylanilin, z. B.

$$C_2H_5.NH_2 + C_6H_5N:SO =$$
$$C_2H_5N:SO + C_6H_5.NH_2.$$

Schönenberg[2] liess aromatische Thionylamine auf primäre, secundäre und tertiäre Amine einwirken, indem er dieselben unter Zugabe von Condensationsmitteln erwärmte, oder ohne letztere im zugeschmolzenen Rohre auf etwa 200° erhitzte. Er erhielt so blaue und rothe Farbstoffe, deren Constitution jedoch noch nicht bekannt ist.

Schumacher[3] erhielt durch Erhitzen von Thionylamidoazobenzol mit salzsaurem Anilin auf 175° einen dunkelblauen Farbstoff, anscheinend ein schwefelhaltiges Indulin.

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 24. 756.
[2] Inaugur.-Dissertat. Rostock 1893.
[3] Inaugur.-Dissertat. Rostock 1893.

Siebert[1] liess Thionylchlorid auf Säureamide einwirken und erhielt dabei glatt die Nitrile. So lieferte Acetamid das Acetonitril, Benzamid das Benzonitril u. s. w.

Die Einwirkung auf complicirtere Amine und auf aminartige Verbindungen wurde ferner unter der Leitung des Herrn Professor Michaelis von einer Reihe seiner Schüler ausgeführt, um die Grenzen des Gebietes, auf welchem die Thionylaminreaction stattfindet, noch fester zu legen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Michaelis stellte ich mir die Aufgabe, die Einwirkung von Thionylchlorid auf Sulfosäureester sowie auf Derivate der Sulfosäure, als welche Amido- und Diamidosulfobenzid zu betrachten sind, festzustellen. Anschliessend an die Versuche von Haegele[2], der das Verhalten der Amidophenole gegen Thionylchlorid beschrieb, studirte ich die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Amidothiophenole. Ferner untersuchte ich die Reactionen von Thionylchlorid auf Amidoaldehyde und Amidoketone. Im Anschlusse an die Arbeiten von Junghans[3] endlich liess ich Thionylchlorid auf Nitroxylidin und Nitrocumidin einwirken.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen erlaube ich mir, im Nachfolgenden wiederzugeben.

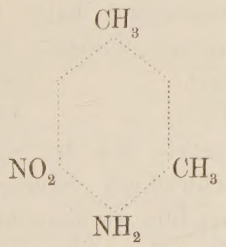
---

[1] Inaugur.-Dissertat. Rostock 1893.
[2] Inaugur.-Dissertat. Rostock 1893.
[3] Annal. d. Chem. u. Pharm. 274. 233.

Thionylchlorid und Nitroxylidin.

Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Xylidin, Cumidin und Mesidin hatte Junghans[1] Thionylverbindungen erhalten. Küper[2] hatte ein Thionylfluorxylidin, Schumacher[3] ein Thionylmononitromesidin und Thionyldinitromesidin hergetellt.

Da es von Interesse war, zu sehen, wie sich Nitroxylidin und Nitrocumidin gegen Thionylchlorid verhalten würden, so liess ich letzteres auch auf jene einwirken, und zwar benutzte ich zu meinen Versuchen die Nitroverbindung des unsymmetrischen m-Xylidin,



ferner die Nitroverbindung des Pseudocumidin.

Das Nitroxylidin wurde zuerst dargestellt von Hofmann[4] durch Nitriren von Acetxylid und Zerlegen der Acetylverbindung mit conc. Salzsäure.

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 274. 233.
[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. 274. 236.
[3] Annal. d. Chem. u. Pharm. 274. 241.
[4] Ber. d. D. chem. Ges. 9. 1297.

Ich bezog dasselbe aus der chemischen Fabrik der Herren Dr. Bender und Dr. Hobein in München.

Zehn Gramm des Nitroxylidin wurden in 100 ccm getrockneten Benzols gelöst, mit der berechneten Menge Thionylchlorid (7 g) versetzt, und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Ohne Bildung eines salzsauren Salzes fand die Einwirkung statt, wie an der starken Entwicklung von Salzsäuredämpfen zu ersehen war.

Nach Beendigung der Reaction wurde die Lösung filtrirt und das Benzol auf dem Wasserbade im Vacuum abdestillirt. Dabei hinterblieb ein braungelbes, dickflüssiges Oel, welches weder beim längeren Stehen im evacuirten Exsiccator, noch in einer Kältemischung fest wurde, obgleich das Nitroxylidin schöne rothe Krystalle bildet.

Das erhaltene Oel wurde nun, um es zur Krystallisation zu bringen, in Aether gelöst, und der Aether im evacuirten Exsiccator verdunstet.

Aber auch hier erhielt ich keine Krystalle, sondern es hinterblieb wiederum jenes dunkel gefärbte Oel, welches von fest anhängendem Benzole nicht zu trennen war.

Eine Schwefelbestimmung hatte folgendes Ergebniss: 0,3196 g Substanz ergaben 0,3042 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S. 15,10 %.	13,04 %.

Mit Wasser zersetzte sich der erhaltene Körper unter Entbindung von schwefliger Säure, indem dabei das krystallinische Nitroxylidin zurückgebildet wurde.

Es war also klar, dass hier eine Thionylverbindung des Nitroxylidins vorlag. Um dieselbe krystallisirt zu erhalten, wurden zu einem zweiten Versuche 10 g Nitroxylidin mit 200 ccm niedrig siedenden, wasserfreien Petroläthers zusammengebracht, in welchem es sich fast gar nicht löste, und alsdann 7 g Thionylchlorid hinzugefügt.

Beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade ging das Nitroxylidin ohne vorherige Bildung eines salzsauren

Salzes unter Entweichen grosser Mengen von Salzsäuregas allmählich in Lösung. Die Lösung wurde filtrirt und in einer Krystallisationsschale im evacuirten Exsiccator bei Seite gestellt. In dem Exsiccator befanden sich neben Schwefelsäure auch noch Stücke von Rohparaffin, letzteres, um den verdunsteten Petroläther aufzunehmen. Nach ungefähr 24 Stunden hatten sich aus der Lösung grosse Büschel von schönen, hellgelben Krystallen abgeschieden, welche gesammelt, getrocknet und einer Schwefelbestimmung unterworfen wurden.

0,2868 g Substanz gaben 0,3123 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S. 15,10%.	14,92%.

Die Krystalle schmolzen bei 116° und zersetzten sich mit Wasser unter Bildung von schwefliger Säure, wobei Nitroxylidin zurückgebildet wurde.

Es war also in der That eine Thionylverbindung $C_6H_2(CH_3)_2.NO_2.N:SO$ entstanden.

Thionylchlorid und Nitrocumidin.

Das Nitrocumidin wurde zuerst hergestellt von Fittig und Laubinger[1] beim Behandeln von Trinitropseudocumol mit alkoholischem Schwefelammonium.

Ich bezog dasselbe aus der chemischen Fabrik des Herrn Dr. Hammerich in Berlin. Zehn Gramm dieses Nitrocumidins wurden in 100 ccm wasserfreien Benzols gelöst und mit 6,6 g Thionylchlorid versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat die Reaction ein, indem ein starker Strom gasförmiger Salzsäure entwich.

Nach Beendigung der Reaction wurde filtrirt und das Benzol auf dem Wasserbade im luftverdünnten Raume abdestillirt. Die hinterbliebene Krystallmasse wurde wiederum in der eben ausreichenden Menge Benzols gelöst und aus demselben im evacuirten Exsiccator umkrystallisirt.

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 151, 262.

So wurden kleine, derbe, braune Krystalle erhalten, welche sich mit Wasser unter Bildung von schwefliger Säure zersetzten.

Da ich bei der Darstellung von Thionylnitroxylidin mit Vortheil Petroläther als Lösungsmittel angewandt hatte, so brachte ich auch hier zu einem zweiten Versuche 10 g Nitrocumidin mit 6,6 g Thionylchlorid in 200 ccm wasserfreien, niedrig siedenden Petroläthers zusammen.

Das Nitrocumidin war in letzterem nicht löslich, beim Erwärmen auf dem Wasserbade jedoch mit Thionylchlorid löste sich dasselbe allmählich auf, indem reichlich Salzsäuregas entwich. Nach Beendigung der Reaction wurde die Lösung filtrirt und im evacuirten Exsiccator, welcher mit Schwefelsäure und festem Rohparaffin beschickt worden war, zur Krystallisation gebracht.

Ich erhielt so kleine, feste, gelbe Krystalle, von denen ich eine Schwefelbestimmung machte.

0,2986 g Substanz lieferten 0,3052 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S. 14,15 %	14,03 %

Diese Krystalle zeigten eine hellere Farbe als die aus Benzol krystallisirten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 146°.

Sie wurden von Wasser und Alkalien unter Bildung von schwefliger Säure, beziehungsweise schwefligsaurem Alkali zersetzt, wobei die Base zurückgebildet wurde.

Diese Reactionen neben der Schwefelbestimmung beweisen zur Genüge, dass hier ein Thionylnitrocumidin $C_6H(CH_3)_3(NO_2)(N{:}SO)$ vorlag.

Thionylchlorid und Sulfanilsäure.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf m-Amidobenzoësäure war von Siebert[1] studirt worden.

[1] Inaugur.-Dissertat. Rostock 1893.

Derselbe hatte dabei neben salzsaurer Amidobenzoësäure das Anhydrid derselben erhalten, indem das Thionylchlorid wasserabspaltend gewirkt hatte.

Schon vorher hatte Haegele[1] festgestellt, dass durch die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Amidophenole keine Thionylverbindungen, sondern schwefelhaltige amorphe Substanzen entstehen. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei Gegenwart von Hydroxyl- resp. Carboxylgruppen in den aromatischen Aminen keine Bildung von Thionylverbindungen stattfindet.

Hiernach war auch mit Sicherheit vorauszusehen, dass eine Thionylverbindung der Sulfanilsäure ebenfalls nicht zu erhalten sein würde, wie es in der That ein späterer Versuch zeigte.

Da sich jedoch glatt Thionylverbindungen bildeten, sobald der Wasserstoff des Hydroxyls oder Carboxyls durch ein Alkyl ersetzt worden, also z. B. ein Anisidin,

$$C_6H_4<\begin{matrix}O.CH_3\\NH_2,\end{matrix}$$

oder ein Amidobenzoësäuremethylester,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.O.CH_3\\NH_2,\end{matrix}$$

angewandt worden war, so versuchte ich zunächst, mir einen Ester der Sulfanilsäure darzustellen.

Griess[2] hatte bereits Sulfanilsäure in conc. wässriger Kalilauge gelöst, mit überschüssigem Jodmethyl in der Kälte in Berührung gebracht, dadurch aber eine trimethylirte Sulfanilsäure, beziehungsweise ein schwefelhaltiges Betaïn

$$C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3)_3\\SO_2-O\end{matrix}$$

erhalten.

[1] Inaugur.-Dissertat. Rostock 1893.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. 12, 2116.

Ich änderte den Versuch nun dahin ab, dass ich gleiche Moleküle sulfanilsaures Natrium (10 g) und Jodmethyl (7,3 g) in wasserfreiem Benzol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zwei Tage lang erwärmte. Dabei schieden sich schöne, weisse, glänzende Blättchen ab, welche in dem überstehenden Benzole fein vertheilt waren und mit demselben von dem pulverförmigen Rückstande abgegossen wurden. Letzterer bestand aus Jodnatrium und sulfanilsaurem Natrium, während die weissen Blättchen sich mit der von Griess gefundenen trimethylirten Sulfanilsäure als identisch erwiesen. Das Benzol hatte nicht die Spur einer Substanz gelöst.

Ein zweiter Versuch, in derselben Weise vorgenommen, aber ohne Gegenwart von Benzol, führte zu demselben Resultate.

Da es also nicht gelungen war, einen Ester der Sulfanilsäure herzustellen gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\SO_3Na\end{matrix} + CH_3J = C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\SO_3.CH_3\end{matrix} + NaJ$$

so versuchte ich, einen p-Nitrobenzolsulfosäureester zu gewinnen und denselben durch Reduction in den p-Amidobenzolsulfosäureester, also in den Sulfanilsäureester, überzuführen.

Limpricht[1] hat eine sehr gute Vorschrift zur Darstellung der Nitrobenzolsulfosäuren und Trennung derselben gegeben.

Nach seinen Angaben bereitete ich mir die Benzolsulfosäure aus Benzol und rauchender Schwefelsäure und nitrirte dieselbe unter mässiger Kühlung.

Die Mischung der so gebildeten isomeren drei Nitrobenzolsulfosäuren wurde alsdann mit Kalkmilch gesättigt, das Calciumsalz mit kohlensaurem Kalium zerlegt und das gebildete Kaliumsalz der fractionirten Krystallisation unterworfen.

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 177, 60.

Zuerst krystallisirte das Salz der Metaverbindung, dann dasjenige der Paraverbindung, schliesslich erhielt ich Paraverbindung mit Orthoverbindung vermischt.

Die einzelnen Fractionen des Kaliumsalzes wurden gut getrocknet und der Reihe nach durch Zusammenreiben mit dem gleichen Gewichte Phosphorpentachlorid und Erwärmen auf dem Wasserbade in das Chlorid übergeführt.

In dieser Weise wurden nach einander die verschiedenen Chloride erhalten. Zuerst das m-Chlorid in derben, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 60,5°, darauf das p-Chlorid als rothes Oel, zum Schlusse ein Gemisch von p-Chlorid und o-Chlorid, aus welchem beim längeren Stehen das o-Chlorid in feinen Nadeln herauskrystallisirte, welche letztere nach dem Waschen mit einer Mischung aus Aether und Petroläther einen Schmelzpunkt von 67° zeigten.

Durch Uebergiessen der Chloride mit conc. Ammoniak wurden auch die Amide hergestellt, von denen die Orthoverbindung den Schmelzpunkt von 186°, die Metaverbindung den Schmelzpunkt von 161° zeigte, während der Schmelzpunkt der Paraverbindung bei 131° lag.

Nachdem also die verschiedenen Nitrobenzolsulfochloride getrennt worden waren, versuchte ich, die bisher noch nicht bekannten Ester der Nitrobenzolsulfosäuren zu gewinnen.

Ester der Benzolsulfosäure wurden dargestellt von Schiller und Otto[1] durch Einwirken von Benzolsulfochlorid auf eine Lösung von Natriumäthylat. Ferner von Hübner[2], indem er alkoholfreies Natriumäthylat in pulverförmigem Zustande mit wasserfreiem Aether übergoss und darauf Benzolsulfochlorid einwirken liess.

F. Kraft und A. Roos[3] stellten den Benzolsulfosäureester in der Weise her, dass sie einen Theil Benzolsulfo-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 9. 1638.

[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. 223. 235.

[3] Ber. d. D. chem. Ges. 25. 2255.

chlorid und drei Theile wasserfreien Alkohols vier bis fünf Tage stehen liessen, dann in Eiswasser gossen, das Oel mit Aether aufnahmen, trockneten und durch Rectification unter vermindertem Drucke reinigten.

Nach der letzteren Methode versuchte ich, den Ester der m-Nitrobenzolsulfosäure herzustellen, indem ich einen Theil m-Nitrobenzolsulfochlorid und drei Theile Methylalkohol fünf Tage in einem verschlossenen Gefässe stehen liess.

Den Methylalkohol hatte ich durch Verwandeln in den Oxalsäuremethylester, Verseifen desselben, und Destillation über Aetzkalk rein dargestellt.

Nach Verlauf von fünf Tagen krystallisirte das m-Nitrobenzolsulfochlorid unverändert aus der Lösung heraus. Eine Einwirkung fand auch nicht statt, als ich die Lösung 14 Tage lang stehen liess, ja selbst nicht beim Erwärmen auf dem Wasserbade.

Ich bereitete mir daher aus reinem, trockenem Methylalkohol und Natrium Natriummethylat und gab dasselbe in berechneter Menge allmählich zu dem in trockenem Aether gelösten m-Nitrobenzolsulfochlorid unter Kühlung mit Eiswasser. Die Esterbildung fand unter Abscheidung von Chlornatrium statt.

Das Chlornatrium wurde von der ätherischen Lösung abfiltrirt und letztere verdunstet, wobei der Methylester der m-Nitrobenzolsulfosäure auskrystallisirte. Derselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

In gleicher Weise stellte ich die Methylester der o- und p-Nitrobenzolsulfosäure dar aus dem o- resp. p-Nitrobenzolsulfochlorid.

Der Schmelzpunkt des Methylesters der o-Nitrobenzolsulfosäure liegt bei 92°, derjenige der Metaverbindung bei 90°, während die Krystalle der Paraverbindung bei 88° schmelzen.

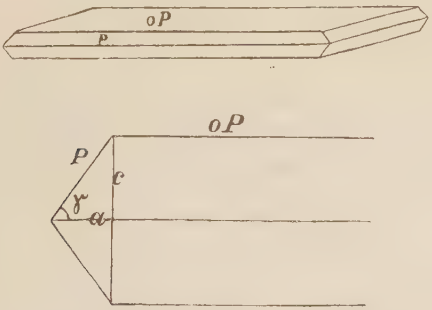
Sämmtliche drei isomeren Ester krystallisiren in wasserhellen, stark lichtbrechenden, flächenreichen Formen.

Nach ihrem Verhalten im polarisirten Lichte gehören dieselben dem triklinen Systeme an. Eine Messung der Winkel war durch die gekrümmte Ausbildung der Flächen sehr erschwert.

Um die Aethylester der Nitrobenzolsulfosäuren zu gewinnen, bereitete ich mir aus wasserfreiem Aethylalkohol und Natrium Natriumäthylat und verfuhr in der oben angegebenen Weise. So erhielt ich in sehr schön ausgebildeten Krystallen den Aethylester der Orthosäure mit dem Schmelzpunkte von 91°, denjenigen der Metasäure mit dem Schmelzpunkte von 43°, ferner gewann ich den Aethylester der Paranitrobenzolsulfosäure als eine dunkelbraunrothe ölige Flüssigkeit, welche bei einem Versuche, sie im luftverdünnten Raume zu destilliren, sich unter explosionsartiger Erscheinung zersetzte.

Herr cand. chem. Weber war so liebenswürdig, die Krystalle des m-Nitrobenzolsulfosäureäthylesters im Laboratorium des mineralogischen Institutes hierselbst zu messen. Dieselben gehören theils dem tetragonalen, theils dem monoklinen Systeme an.

1. Die tetragonalen Formen:



Dieselben zeigen die Flächen P und oP und zwar mit sehr geringer Ausbildung von P, so dass der Habitus von sehr dünnen quadratischen Tafeln vorherrscht.

$\sphericalangle \gamma$ im Mittel aus 16 Messungen

$= 63^0\ 33'\ 30''$

$c = 2.0109.$

Das Parameterverhältniss demnach:

$a : c = 1 : 2.011.$

Die Polkantenwinkel differirten stets nur um höchstens 2 Minuten.

Das Mittel aus 16 Messungen $= 100^0\ 7'$.

2. Die monoklinen Formen:

An denselben treten auf: die Flächen des Orthopinakoids (K), eines vertikalen Prismas (R vordere Flächen, R_1 hintere Flächen desselben) und des Klinodomas (n).

Die grosse Mehrzahl der Krystalle war jedoch in der Richtung der Klinodiagonalen sehr dünn im Verhältniss zu den übrigen Dimensionen ausgebildet, so dass meist ein tafelartiger Habitus mit Orthopinakoid als Tafelfläche vorherrschte. Ausserdem waren bei vielen Individuen die beiden hinteren Prismenflächen R_1 auf Kosten der beiden vorderen R so stark entwickelt, dass sie sich bei oberflächlicher Betrachtung als Klinopinakoid darstellten.

Die Winkelgrössen im Mittel:

1. Zone der c-Axe

$$\left.\begin{array}{l} \sphericalangle \left\{ \begin{matrix} KR \\ R_1 K_1 \end{matrix} \right\} = 115^0\,10' \\ \sphericalangle\, RR_1 = 129^0\,45' \end{array}\right\} 360^0\,05'.$$

2. Zone der Klinodiagonalen:

$$\sphericalangle\, nn_1 = 127^0\,34'\,30''.$$

Daraus berechnet sich der Winkel

$$P\overset{\backslash}{\infty} : \infty P\overset{\backslash}{\infty} = 116^0\,12'\,45''.$$

3. Zone $[Kn\,K_1\,n_1]$

$$\sphericalangle\, Kn = 102^0\,6'.$$
$$\sphericalangle\, nK_1 = 77^0\,58'.$$

Der schiefe Winkel β berechnet sich zu

$$76^0\ 32'\ 40''.$$

Aus den Winkelmessungen ergiebt sich, wenn man die Flächen, wie oben geschehen, als ∞P, $P\,\infty$ und $\infty P\overline{\infty}$ annimmt, das Axenverhältniss zu

$$a : b : c$$
$$2.192 : 1 : 0{,}5062.$$

Eine Stickstoffbestimmung, welche ich von dem m-Nitrobenzolsulfosäureäthylester ausführte, hatte folgendes Resultat:

0,6528 g Substanz lieferten 34,2 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 759 mm Druck (Factor = 1,1909).

Gefunden:	Berechnet für: $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ SO_2.O.C_2H_5 \end{matrix}$
N: 6,23 %	6,06 %

Es schien nun sehr leicht zu sein, die erhaltenen schön krystallisirten und sehr beständigen Nitroester in die Amidoverbindungen überzuführen. Durch Reduction des p-Nitrobenzolsulfosäureesters hätte ich ja dann den Sulfanilsäureester erhalten.

Chancel[1] hatte den m-Amidobenzoësäureester durch Reduction des m-Nitrobenzoësäureesters mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung hergestellt.

Zur Gewinnung des m-Amidobenzolsulfosäureesters zunächst löste ich demnach den m-Nitrobenzolsulfosäureäthylester in absolutem Alkohol und fügte frisch bereitetes alkoholisches Schwefelammonium, welches noch Schwefelwasserstoff im Ueberschusse enthielt, hinzu.

Die Lösung blieb anfangs klar, bis plötzlich von allen Seiten feine weisse Nadeln anschossen, die in Alkohol und Aether unlöslich waren, sich in Wasser glatt lösten, aus demselben in schönen Nadeln krystallisirten und sich bei näherer Untersuchung als das Ammoniumsalz der m-Amidobenzolsulfosäure erwiesen. Es hatte sich dabei reichlich das durchdringend riechende Mercaptan gebildet nach folgender Gleichung:

a. $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ SO_2.O.C_2H_5 \end{matrix} + SH.NH_4 =$

$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ SO_2.O.NH_4 \end{matrix} + C_2H_5.SH.$

b. $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ SO_2.O.NH_4 \end{matrix} + 3H_2S =$

$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ SO_2.O.NH_4 \end{matrix} + 2H_2O + 3S.$

Ein zweiter Versuch, in der Weise wiederholt, dass in einer Kältemischung operirt wurde, hatte den gleichen Erfolg, nur dass hier die Reaction erst nach einiger Zeit eintrat.

Es wurden dann Reductionsversuche gemacht durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die alkoholische Lösung des Nitroesters bei gewöhnlicher Temparatur und unter Erwärmen.

In beiden Fällen fand überhaupt keine Einwirkung statt. Darauf wurde der Nitroester in Aether gelöst, mit wenig wässriger Ammoniakflüssigkeit versetzt und Schwefel-

[1] Compt. rend. XXX. 751.

wasserstoff eingeleitet, bis die Mischung stark nach Schwefelwasserstoff roch. Die ätherische Lösung wurde alsdann im Scheidetrichter von dem durch abgeschiedenen und gelösten Schwefel dunkelgelb gefärbten wässrigen Schwefelammonium getrennt und der Aether nach dem Trocknen über geglühetem kohlensauren Kalium verdunstet.

Es resultirte eine sehr geringe Menge einer braunen, schmierigen Masse, die beim Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure fest wurde. Die Ausbeute war so schlecht, weil die Reaction hauptsächlich wieder im Sinne obiger Gleichung verlaufen war, wie der penetrante Geruch nach Mercaptan bekundete.

Versuche, in gleicher Weise mit dem Ortho-, Meta- und Paramethylester gemacht, lieferten dieselben Resultate.

Da sich also alkalische und neutrale Reductionsmittel als ungeeignet erwiesen hatten, so machte ich Reductionsversuche mit Zinn und Salzsäure, ferner mit Eisenchlorür.

In beiden Fällen zeigte es sich, dass der entstandene sehr empfindliche Amidoester vollständig verseift worden war.

Etwas besseren Erfolg hatte ich bei der Reduction von m-Nitrobenzolsulfosäuremethylester mit Eisen und Eisessig unter Kühlung.

Der Ester wurde in Methylalkohol gelöst und die Lösung nach und nach zu einer Mischung von Eisen mit Eisessig gegeben. Nach vollzogener Reduction wurde mit doppeltkohlensaurem Natrium übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet, der hinterbliebene Rückstand zu seiner Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, mit doppeltkohlensaurem Natrium wiederum ausgefällt, mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung über geglühetem kohlensauren Kalium getrocknet und der Aether verdunstet. Hierbei zeigte es sich, dass der grösste Theil des empfindlichen Amidoesters theils durch die Einwirkung der Säure, theils durch das kohlensaure Alkali verseift worden war, indem nur ein sehr geringer, schmieriger, später fest werdender Rückstand hinterblieb.

Der o-Nitrobenzolsulfosäurester erwies sich als am wenigsten geeignet zur Reduction, indem er dabei ganz glatt verseift wurde.

Um nun den Sulfanilsäureester zu erhalten, stellte ich mir 30 g p-Nitrobenzolsulfosäuremethylester her, behandelte denselben mit Eisen und Eisessig unter Kühlung, fällte nach erfolgter Reduction den Sulfanilsäureester mit überschüssigem doppeltkohlensauren Natrium aus, nahm denselben in Aether auf und theilte die ätherische Lösung in zwei Theile.

Den einen derselben trocknete ich mit ausgeglühetem kohlensauren Kalium und liess den Aether dann verdunsten, nachdem ich vorher die Hauptmenge desselben auf dem Wasserbade abdestillirt hatte. Den anderen Theil der ätherischen Lösung liess ich direct verdunsten.

In beiden Fällen zeigte es sich jedoch, dass die grösste Menge des Esters wiederum verseift worden war, da nach dem Verdunsten des Aethers nur ein sehr geringer Theil wiederum von Aether gelöst wurde, während eine beträchtliche Menge kleiner Krystalle zurückblieb, welche sich als sulfanilsaures Natrium erwiesen. Diese Krystalle wurden von wenig Wasser glatt gelöst, und es schieden sich aus dieser wässrigen Lösung auf Zusatz von verdünnter Säure die charakteristischen Blättchen der in Wasser schwer löslichen Sulfanilsäure ab.

Der in Aether lösliche Theil des Rückstandes bildete eine dickflüssige Masse, welche ihren Eigenschaften nach der gesuchte Amidoester sein konnte. Dieselbe löste sich in verdünnten Säuren und wurde mit Alkalien zum Theil wieder ausgefällt, zum grossen Theile verseift, indem sich sulfanilsaures Salz bildete. Da die Substanz als solche sich nicht zur Analyse eignete, so versuchte ich, direct durch Einwirkung von Thionylchlorid ein Thionylamin zu erhalten, das vielleicht günstigere Eigenschaften zeigen konnte.

Zu dem Zwecke wurde die Substanz, ungefähr 3 g

betragend, in wasserfreiem Aether gelöst, mit der berechneten Menge Thionylchlorid versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Es fand hierbei eine lebhafte Entwickelung von Salzsäure statt, während der anfänglich gebildete ausgeschiedene salzsaure Sulfanilsäureester wieder in Lösung ging, und in kurzer Zeit war die Reaction beendet. Die Lösung wurde filtrirt, der Aether im luftverdünnten Raume abdestillirt und der schmierige braune Rückstand im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Die erhaltene Masse zeigte alle Eigenschaften einer Thionylverbindung. Sie schwamm, mit Wasser in der Kälte zusammengebracht, auf demselben herum und zersetzte sich langsam unter Entwickelung von schwefliger Säure. Mit Wasser gekocht, schwamm der Körper in öligen Tropfen darauf herum und zersetzte sich schnell, ebenfalls unter Bildung von schwefliger Säure, indem er dabei von dem Wasser gelöst wurde. Aus der filtrirten, wässrigen Lösung krystallisirten nach dem Erkalten derselben die glänzenden Blättchen der Sulfanilsäure heraus, so dass nach diesen Reactionen mit Sicherheit anzunehmen ist, dass in der That ein Sulfanilsäuremethylester

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2\,(1) \\ SO_2 . O . CH_3\,(4) \end{matrix}$$

vorlag, und dass derselbe mit Thionylchlorid die Thionylverbindung

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N : SO\,.\,(1) \\ SO_2 . O . CH_3\,(4) \end{matrix}$$

eingegangen war.

Es blieb nun noch übrig, die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Sulfanilsäure selbst zu untersuchen. Zu dem Zwecke wurden 5 g getrockneter Sulfanilsäure mit überschüssigem Thionylchlorid übergossen und drei Tage lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Es fand hierbei eine sehr schwache Entwickelung von

schwefliger Säure statt. Dann wurde der Versuch unterbrochen, der feste Rückstand, welcher, wie sich später zeigte, aus unveränderter Sulfanilsäure bestand und sich gelb gefärbt hatte, zuerst mit wasserfreiem Aether, darauf mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösungen verdunstet. Nach dem Verdunsten derselben stellte ich fest, dass ungefähr 1 g Substanz in alkoholische Lösung gegangen war, während der Aether nur einen geringen Rückstand hinterliess. In dem Masse, wie die alkoholische Lösung verdunstete, schieden sich aus derselben kleine Blättchen ab, die sich in Alkohol nicht wieder lösten und sich als Sulfanilsäure erwiesen.

Da hier das Chlorid der Sulfanilsäure vorzuliegen schien, so suchte ich grössere Mengen desselben herzustellen, indem ich denselben Versuch in der oben beschriebenen Weise mit scharf getrocknetem sulfanilsauren Natrium wiederholte.

Beim Uebergiessen desselben mit Thionylchlorid fand eine momentane Entwickelung von Salzsäure statt. Später verlief die Reaction in derselben Weise, wie bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Sulfanilsäure, indem eine unbedeutende Entwickelung von schwefliger Säure stattfand. Auch waren die Resultate die gleichen, nur dass im Rückstande neben Sulfanilsäure noch Chlornatrium vorhanden war.

Zu einem ferneren Versuche wurden 10 g trockenes sulfanilsaures Natrium und 6 g Thionylchlorid (gleiche Moleküle) sechs Stunden im Einschlussrohre auf 100° erhitzt. Es war anzunehmen, dass sich das Chlorid der Sulfanilsäure bilden würde nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2).SO_3Na + SOCl_2 =$$
$$C_6H_4(NH_2).SO_2Cl + NaCl + SO_2.$$

Das Rohr wurde nach dem Erkalten geöffnet und die Reactionsmasse zunächst mit trockenem Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine geringe Menge einer schmierigen Masse, welche bei

längerem Stehen im Exsiccator Neigung zeigte, fest zu werden, und nicht weiter untersucht wurde.

Der in Aether unlösliche, dunkel gefärbte Rückstand wurde darauf mit absolutem Alkohol behandelt, welcher eine etwas grössere Menge desselben mit schön carminrother Farbe löste und nach dem Verdunsten in kleinen, dunkelen, glänzenden Blättchen hinterliess. Dieser Farbstoff zeigte in der alkoholischen Lösung zwar eine schöne Farbe, färbte aber weisses Gewebe nur schmutzig roth, und wurde keiner weiteren Untersuchung unterzogen.

Der bei weitem grösste Theil der Reactionsmasse war in Aether und Alkohol unlöslich.

Da durch die Einwirkung von Thionylchlorid auf sulfanilsaures Natrium anscheinend Sulfanilsäurechlorid, wenn auch in sehr geringer Menge, entstand, so versuchte ich, durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf sulfanilsaures Natrium bessere Ergebnisse zu erzielen, jedoch blieben auch hier sämmtliche, in der verschiedensten Weise angestellten Versuche erfolglos.

Nach obigen Resultaten scheint es also nicht leicht zu sein, das Chlorid oder einen Ester der Sulfanilsäure zu erhalten, und wurde demzufolge von weiteren Versuchen Abstand genommen.

Thionylchlorid und Amidosulfobenzid.

Das Amidosulfobenzid oder Amidodiphenylsulfon gewann ich nach der Vorschrift von Gericke[1] durch Herstellung des Sulfobenzids aus Benzol und Schwefelsäureanhydrid, Nitriren desselben mit rauchender Salpetersäure und Reduction des erhaltenen Nitrosulfobenzids mittelst alkoholischen Schwefelammoniums.

Zehn Gramm des Amidosulfobenzids wurden in 100 ccm wasserfreien Benzols gelöst und mit 5 g Thionylchlorid versetzt, welche Mengen gleichen Molekülen entsprechen.

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 100, 209.

Dabei schied sich eine grosse Menge des salzsauren Salzes ab, so dass ein dicker Brei entstand, der sich jedoch beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler unter Abgabe reichlicher Mengen von Salzsäure nach und nach zu einer braunen Flüssigkeit löste.

Dieselbe wurde filtrirt und das Benzol im luftverdünnten Raume abdestillirt. Es hinterblieb eine braune Krystallmasse, welche zu ihrer Reinigung in Benzol gelöst und aus demselben im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure umkrystallisirt wurde.

Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten eine hellbraune Farbe, schmolzen bei 86°, lösten sich leicht in Benzol, schwerer in Aether, fast garnicht in Petroleumäther.

Sie wurden von Wasser und Alkalien unter Bildung von schwefliger Säure resp. von schwefligsaurem Alkali leicht zersetzt, indem Amidosulfobenzid zurückgebildet wurde. Diese Reactionen, wie auch die Analyse, zeigen, dass in der That ein Thionylamidosulfobenzid

$$C_6H_5 . SO_2 . C_6H_4 . N : SO$$

entstanden war.

Eine Schwefelbestimmung, in der Weise ausgeführt, dass die Substanz mit Salpetersäure sechs Stunden im Einschlussrohre auf 300° erhitzt und der Schwefel dann als Schwefelsäure in der üblichen Weise bestimmt wurde, ergab folgendes Resultat:

0,3061 g Substanz lieferten 0,5062 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 22,93 %	22,70 %

Thionylchlorid und Diamidosulfobenzid.

Bei einer früheren Darstellung von Sulfobenzid aus Benzol und Schwefelsäureanhydrid hatte es sich herausgestellt, dass das sublimirte Schwefelsäureanhydrid sich so fest an die Gefässwandung angesetzt hatte, dass eine Loslösung desselben kaum ohne Zertrümmerung des

Gefässes möglich war, was dann zur Folge hatte, dass das Schwefelsäureanhydrid einige Zeit mit der Luft in Berührung war, und unangenehme dichte Dämpfe von Schwefelsäure bildete.

Um diesen Uebelstand zu vermeiden, bereitete ich mir daher das Sulfobenzid nicht durch Eintragen von Schwefelsäureanhydrid in Benzol, sondern destillirte das Schwefelsäureanhydrid, welches durch Erhitzen von Pyroschwefelsäure in einer Retorte erhalten wurde, direct in eine mit Eis gekühlte Vorlage, welche wasserfreies Benzol enthielt.

Das so erhaltene Sulfobenzid wurde nach den Angaben von Gericke[1] durch Nitriren mit Salpeterschwefelsäure und Reduction des entstandenen Dinitrosulfobenzids mit alkoholischem Schwefelammonium in das Diamidosulfobenzid übergeführt.

Von letzterem wurden 10 g in 100 ccm trockenen Benzols gelöst und mit der berechneten Menge (9,6 g) Thionylchlorid versetzt, wodurch sofort eine reichliche Ausscheidung salzsauren Salzes herbeigeführt wurde. Die Mischung wurde alsdann auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, wobei das salzsaure Salz allmählich in Lösung ging, indem sich grosse Mengen von Salzsäuregas entwickelten.

Nach Beendigung der Reaction wurde die Lösung, welche eine dunkelgelbe Farbe angenommen hatte, filtrirt, das Benzol im luftverdünnten Raume abdestillirt und der erhaltene krystallinische Rückstand in einer Mischung von Benzol mit Aether gelöst, aus welcher er im evacuirten Exsiccator umkrystallisirt wurde.

Ich gewann auf diese Weise gelbe, warzenförmige Krystalle, welche bei 112° schmolzen, sich leicht in Benzol, schwerer in Aether und sehr wenig in Petroleumäther lösten.

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 100. 212.

Wasser und Alkalien zerlegten die Verbindung in schweflige Säure resp. schwefligsaures Alkali und die freie Base.

0,4222 g Substanz gaben 0,8642 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 28,23 %.	28,09 %.

Es war damit der Beweis geliefert, dass eine Thionylverbindung

$$[C_6H_4(N:SO)]_2.SO_2$$

vorlag.

Thionylchlorid und m-Amidothiophenol.

Die Amidothiophenole, auch Amidophenylmercaptane genannt, wurden dargestellt von Glutz und Schrank[1] und näher untersucht von Hofmann[2]. Sie erhielten die Basen durch Reduction der isomeren Nitrobenzolsulfochloride mit Zinn und Salzsäure.

Hofmann[3] gewann ausserdem das o-Amidothiophenol, indem er durch Erhitzen von Acetanilid mit Schwefelblumen eine Oxalsäureverbindung

$$C_6H_4<\begin{matrix}N\\S\end{matrix}>C-C<\begin{matrix}N\\S\end{matrix}>C_6H_4 =$$

$$2\,C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix} + C_2H_2O_4 - 4\,H_2O$$

desselben herstellte, und letztere durch Erhitzen mit Kalihydrat im Oelbade auf 200° zerlegte.

Da nach den Untersuchungen Ladenburg's[4] die Orthoverbindung durch Säuren und Säurechloride verändert wird, während die Meta- und Paraverbindung durch jene keine Zersetzung erfahren, so benutzte ich letztere beide zu meinen Versuchen.

---

[1] Journ. f. p. Chem., N. F. II. 223.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. 13, 20.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. 13, 1230.
[4] Ber. d. D. chem. Ges. 9. 1524.

Ich bereitete mir dieselben durch Reduction von m- resp. p-Nitrobenzolsulfochlorid mit Zinn und Salzsäure, Zerlegung des gebildeten Zinndoppelsalzes durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, Uebersättigen mit kohlensaurem Natrium und Ausschütteln mit Aether. Die ätherische Lösung wurde mit geglühetem kohlensauren Natrium getrocknet und der Aether abdestillirt.

So erhielt ich beide Verbindungen als dickflüssige, dunkelbraune Oele, die zu ihrer Reinigung vermittelst Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt wurden, welches durch Uebersättigen mit kohlensaurem Natrium wiederum die freie Base lieferte.

Von dem so dargestellten m-Amidothiophenol wurden 5 g in 50 ccm wasserfreien Benzols gelöst und 5 g Thionylchlorid hinzugegeben, wodurch die Flüssigkeit zu einer Masse von salzsaurem Salze erstarrte. Alsdann wurde auf dem Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzt, wobei das gebildete salzsaure Amidothiophenol unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoffgas allmählich in Lösung ging. Die erhaltene Benzollösung wurde filtrirt, das Benzol im Vacuum abdestillirt und das hinterbliebene dickflüssige braungelbe Oel längere Zeit im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Die so erhaltene Verbindung war leicht löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Sie wurde durch Wasser schon in der Kälte unter Abgabe von schwefliger Säure zersetzt, indem Amidothiophenol zurückgebildet wurde.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels wurde nach der Salpetersäuremethode ausgeführt.

0,2864 g Substanz lieferten 0,7693 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S: 37,42 %.	36,87 %.

Somit war es klar, dass eine Thionylverbindung

$$C_6H_4 \begin{cases} N:SO & 1 \\ SH & 3 \end{cases}$$

vorlag.

Während nach den Untersuchungen Haegele's[1] bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Amidophenole $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix}$ keine Thionylverbindungen entstehen, zeigt dieser Versuch, dass die Bildung von Thionylverbindungen stattfindet, wenn das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe in den Amidophenolen durch Schwefel ersetzt worden ist.

Thionylchlorid und p-Amidothiophenol.

Zu diesem Versuche wurden gleiche Quantitäten genommen und dasselbe Verfahren eingeschlagen wie bei dem vorigen. Auch hier erhielt ich ein braungelbes, dickflüssiges Oel, welches dieselben Eigenschaften besass, wie die eben beschriebene Metaverbindung.

0,3224 g Substanz gaben 0,8712 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S. 37,42 %	37,09 %

Ich hatte also auch hier eine Thionylverbindung

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N:SO & 1 \\ SH & 4 \end{matrix}$$

erhalten.

Thionylchlorid und p-Amidoacetophenon.

Das p-Amidoacetophenon wurde 1882 von Drewsen[2] aus der p-Nitrozimmtsäure hergestellt. Klingel[3] erhielt dasselbe 1885 durch Erhitzen von Anilin, Chlorzink und Essigsäureanhydrid.

Nach letzterer Vorschrift bereitete ich mir dasselbe und erhielt, wenn ich genau nach den Angaben Klingel's verfuhr, gemäss welchen durch einen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und durch nur gelindes Erwärmen die Ausbeute vermehrt werden soll, eine reichliche Menge des p-Amidoacetophenons.

---

[1] Inaugur. Dissertat. Rost. 1893.

[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. 212. 150.

[3] Ber. d. D. chem. Ges. 18. 2.

Zehn Gramm (1 Mol.) desselben wurden in 100 ccm wasserfreien Benzols gelöst und mit 10 g (1 Mol.) Thionylchlorid versetzt. Dabei schied sich ein voluminöser Niederschlag von salzsaurem Amidoacetophenon ab, indem zunächst 1 Mol. Thionylchlorid auf 3 Mol. der Base in der Weise einwirkte, dass 1 Mol. Thionylamidoacetophenon und zwei Mol. salzsaures Amidoacetophenon gebildet wurden, nach folgendem Vorgange:

$$3\,C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH_2\\CO\,.\,CH_3\end{matrix} + SOCl_2 =$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N:SO\\CO\,.\,CH_3\end{matrix} + 2\,C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH_2\\CO\,.\,CH_3\end{matrix}\,.\,HCl.$$

Um auch das salzsaure Salz durch die beiden noch unveränderten Moleküle Thionylchlorid in die Thionylverbindung überzuführen nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH_2\\CO\,.\,CH_3\end{matrix}\,.\,HCl + 2\,SOCl_2 =$$

$$2\,C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N:SO\\CO\,.\,CH_3\end{matrix} + 6\,HCl,$$

wurde das Gemisch am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis die Entwickelung von Gasen, welche aus HCl und SO_2 bestanden, aufhörte.

Es hinterblieb eine schwarzbraune, harzige Masse, die sich allmählich aus dem Benzol ausgeschieden und zu Boden gesetzt hatte. Von dieser Masse wurde das überstehende Benzol abfiltrirt, und alsdann im luftverdünnten Raume abdestillirt, wobei ein unbedeutender Rückstand blieb, welcher keine Thionylreaction zeigte.

Die oben erwähnte harzige Masse wurde nach einander mit den verschiedensten Lösungsmitteln behandelt, allein sie war in keinem derselben, ausser Alkohol, merklich löslich. In Alkohol löste sie sich zwar glatt auf, war jedoch nach dem Verdunsten desselben im Exsiccator nicht krystallisirt zu erhalten, sondern hinterblieb wieder als harzige Masse. Da bei diesem Versuche vielleicht die Temperatur des siedenden Benzols zu hoch

gewesen war, so wurden zu einem zweiten Versuche 10 g des p-Amidoacetophenons in 100 ccm wasserfreien Aethers gelöst, 10 g Thionylchlorid hinzugegeben und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt.

Es fand wiederum eine Entwickelung von SO_2 und HCl statt, wobei sich allmählich aus der aetherischen Lösung ein amorphes, hellgelbes Pulver abschied und sich zu Boden setzte. Nach Beendigung der Reaction wurde der Aether von der unlöslichen pulverförmigen Masse abfiltrirt, und im luftverdünnten Raume abdestillirt. Hierbei hinterblieb kein Rückstand.

Das bei dem Versuche erhaltene gelbe Pulver zeigte keine Thionylreaction, doch liess sich das Vorhandensein von Schwefel in demselben nachweisen. Dasselbe war unlöslich in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol, aus welchem es jedoch nicht krystallisirte, sondern nach dem Verdunsten desselben in amorphem Zustande hinterblieb. In alkalischen Lösungsmitteln löste es sich glatt mit dunkelbrauner Farbe, und wurde durch verdünnte Säuren daraus wieder gefällt.

In dieser Weise wurde die Substanz einige Male behandelt, durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit, getrocknet und eine Schwefelbestimmung derselben gemacht. Dieselbe wurde durch Oxydation mit Brom im Einschlussrohre ausgeführt. Beim Ueberschichten der Substanz mit Brom fand eine heftige Reaction statt. Nachdem dieselbe vorüber war, wurde das Rohr zugeschmolzen und im Schiessofen einer Temperatur von 150° ausgesetzt. Dabei entstand ein solcher Druck, dass das Rohr zertrümmert wurde. Das zweite Schicksal hatte ein zweites Einschlussrohr, welches in derselben Weise beschickt worden war. Die Schwefelbestimmung wurde daher nach dem von Messinger[1] angegebenen Verfahren, mit Kaliumpermanganat, ausgeführt.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 21. 2914.

I. 0,2760 g Substanz gaben 0,3187 g $BaSO_4$.
S. 15,83 %.
II. 0,2598 g Substanz gaben 0,3091 g $BaSO_4$.
S. 16,32 %.

Ein Thionylamidoacetophenon würde 17,67 % S enthalten.

Da sich bei diesen Versuchen anscheinend zuerst eine Thionylverbindung gebildet, dieselbe aber jedenfalls beim Erwärmen eine Zersetzung erfahren hatte, so machte ich einen weiteren Versuch in folgender Weise:

Sechs Gramm p-Amidoacetophenon wurden in der eben ausreichenden Menge wasserfreien Aethers gelöst und 1,8 g, also $^1/_3$ Mol., Thionylchlorid hinzugefügt.

Es entstand sofort ein Niederschlag von salzsaurem Amidoacetophenon, von welchem die ätherische Lösung abfiltrirt und der Aether im Vacuum verdunstet wurde. Hierbei schieden sich schöne, hellgelbe Krystalle ab, von welchen nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier sofort eine Schwefelbestimmung vorgenommen wurde. Dieselbe ergab folgendes Resultat:

0,2468 g Substanz gaben 0,2897 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 17,67 %.	16,08 %.

Hiernach und nach den unten angeführten Reactionen lag also in der That die Verbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}N:SO & 1\\ CO\,.\,CH_3 & 4\end{matrix}$$

vor.

Der chemische Vorgang ist der bereits oben erwähnte:

$$3\ C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\ CO\,.\,CH_3\end{matrix} + SOCl_2 =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}N:SO\\ CO:CH_3\end{matrix} + 2\ C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\ CO\,.\,CH_3\end{matrix}\,.\,HCl.$$

Der Schmelzpunkt des Thionylamidoacetophenons liegt bei 99 °. Es wird durch Behandeln mit Wasser, auch schon durch die Feuchtigkeit der Luft, unter Abgabe von

schwefliger Säure zersetzt, wo bei Amidoacetophenon zurückgebildet wird.

Alkalien zerlegen die Verbindung sofort unter Abscheidung der Base und Bildung von schwefligsaurem Alkali.

Es schien nun auch interessant zu sein, das Verhalten des Thionylchlorids bei der Einwirkung auf das Oxim des p-Amidoacetophenons,

$$\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:NOH \quad (1:4)$$

kennen zu lernen.

Das letztere wurde hergestellt nach dem von Münchmeyer[1] angegebenen Verfahren, durch Einwirkung von 2 Mol. salzsauren Hydroxylamins auf 1 Mol. p-Amidoacetophenon.

Von diesem Oxim wurden 10 g (1 Mol.) in 100 ccm wasserfreien Benzols gelöst, mit 8 g (1 Mol.) Thionylchlorid versetzt, und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt.

Es fand lebhafte Entwickelung von SO_2 und HCl statt.

Nach Beendigung der Reaction hatte das Benzol von gelöster Substanz eine rothbraune Farbe angenommen, doch war immerhin noch ein bedeutender unlöslicher Rückstand vorhanden. Von diesem wurde abfiltrirt, das Benzol im luftverdünnten Raume abdestillirt und der dadurch erhaltene Rückstand zwecks Krystallisation wiederum in wenig wasserfreiem Benzol zu lösen versucht. Jedoch zeigte es sich hierbei, dass derselbe nicht wieder in Lösung ging, auch von Aether und anderen Lösungsmitteln nicht, dagegen von absolutem Alkohol leicht, mit rothbrauner Farbe gelöst wurde. Beim Verdunsten des Alkohols im Exsiccator über Schwefelsäure schied sich allmählich ein gelbes amorphes Pulver ab, während eine rothe Substanz in Alkohol gelöst blieb, und nach dem völligen Verdunsten desselben als amorphe Masse den Boden und die Wände der Schale bedeckte.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 20. 1.

Der oben, bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf das p-Amidoacetophenonoxim erhaltene, in Benzol unlösliche Rückstand wurde mit wasserfreiem Benzol gewaschen und mit den verschiedensten Lösungsmitteln behandelt. Kein einziges derselben vermochte die Substanz zu lösen, mit Ausnahme von absolutem Alkohol, welcher jedoch auch nur eine sehr unvollkommene Lösung herbeiführte, indem er dabei eine schön carminrothe Färbung annahm. Diese Färbung verschwand schon nach kurzer Zeit und ging in ein schmutziges Braun über, wobei ein Geruch nach schwefliger Säure auftrat. Der auch in Alkohol nicht lösliche Rest der Substanz wurde zuletzt mit Wasser übergossen, wobei eine starke Entwickelung von schwefliger Säure wahrgenommen wurde und der Körper zu einer schmierigen Masse zerfloss.

Letztere Reaction lässt darauf schliessen, dass hier eine Thionylverbindung vorlag. Leider war es nicht möglich, dieselbe auch nur einigermassen rein zu erhalten. Da ferner kein Material mehr vorhanden war, so musste von weiteren Versuchen Abstand genommen werden.

Thionylchlorid und p-Amidobenzophenon.

Das p-Amidobenzophenon wurde erhalten nach der Vorschrift von Döbner[1].

Aus Phtalsäureanhydrid und Anilin wurde Phtalanil hergestellt, dasselbe durch Erhitzen mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Chlorzink in Phtalylbenzoanilid übergeführt und letzteres durch Kochen mit alkoholischem Kali zerlegt in phtalsaures Kalium und Amidobenzophenon.

Zehn Gramm dieses letzteren wurden in 100 ccm wasserfreien Aethers gelöst und 6 g Thionylchlorid hinzugefügt, welche Mengen gleichen Molekülen entsprechen.

Dadurch erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei von salzsaurem Salze.

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 210, 267.

Alsdann wurde das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt.

Jedoch zeigte es sich, dass bei der Anwendung von Aether als Lösungsmittel die Temperatur zu niedrig war, um eine Einwirkung des noch unveränderten Thionylchlorids auf das salzsaure Amidobenzophenon herbeizuführen, während das Amidoacetophenon mit Thionylchlorid bei einer Temperatur von 35° schon die weitgehendste Zersetzung erfuhr.

Der Versuch wurde daher wiederholt, aber wasserfreies Benzol als Lösungsmittel angewendet.

Hier ging die Reaction sehr glatt von Statten, indem schon nach kurzer Zeit das salzsaure Salz unter heftiger Entwickelung von Salzsäuregas in die Thionylverbindung übergeführt und in Lösung gegangen war.

Die Benzollösung wurde filtrirt und das Benzol im Vacuum abdestillirt. Dabei hinterblieb eine dunkelgelbe Krystallmasse, welche sich nicht in Petroläther, schwer in Aether, dagegen sehr leicht in Benzol löste.

Die Masse wurde unter Erwärmen in wasserfreiem Aether gelöst und der Aether im evacuirten Exsiccator verdunstet. Es wurden so kleine dunkelgelbe Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 113° lag. Sie zersetzten sich schon beim Liegen an der Luft, und wurden leicht durch Behandeln mit Wasser oder Alkalien zerlegt in die freie Base und schweflige Säure resp. schwefligsaures Alkali.

Eine Schwefelbestimmung hatte folgendes Resultat:

0,3104 g Substanz lieferten 0,2896 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 13,16 %.	12,78 %.

Demnach hatte ich in der That das Thionylamidobenzophenon

$$C_6H_4\begin{cases}N:SO\\CO.C_6H_5\end{cases}$$

erhalten.

Thionylchlorid und m-Amidobenzaldehyd.

Den m-Amidobenzaldehyd erhielt ich als gelbes amorphes Pulver durch Reduction von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig. Der m-Nitrobenzaldehyd war von der Badischen Anilin- und Sodafabrik bezogen worden.

Fünf Gramm des m-Amidobenzaldehyds wurden in 50 ccm reinen Chloroforms gelöst, $^1/_3$ Mol. (1,6 g) Thionylchlorid hinzugegeben, von dem gebildeten salzsauren Amidobenzaldehyd abfiltrirt und das Chloroform im Vacuum abdestillirt. Es hinterblieb dabei ein dunkelrother amorpher Körper, welcher sich mit Wasser, auch schon durch die Feuchtigkeit der Luft, unter Abgabe von schwefliger Säure zersetzte.

Die sofort vorgenommene Schwefelbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2972 g Substanz gaben 0,3771 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 19,15 %	17,39 %

Ich hatte also ohne Zweifel die Verbindung

$$C_6H_4\begin{cases} N:SO \\ CHO \end{cases}$$

erhalten, die sich aber ihrer leichten Veränderlichkeit wegen nicht vollständig rein darstellen liess.

Die Umsetzung hatte analog der bei Thionylamidoacetophenon angegebenen stattgefunden.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für sein mir bewiesenes Wohlwollen und seine freundliche Unterstützung, welche er mir während meiner Arbeit in reichem Masse zu Theil werden liess.